

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96285

(P2003-96285A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	C F D	C 0 8 J 3/20	C F D Z 4 F 0 7 1
5/00		5/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-295915(P2001-295915)

(22) 出願日 平成13年9月27日 (2001.9.27)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 熊澤 貞紀

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 大目 裕千

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 熊木 治郎

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物、その製造方法および成形品

(57) 【要約】

【課題】 高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するポリ乳酸樹脂組成物、その効率的な製造方法および成形性の良好な成形品の提供。

【解決手段】 ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を溶融混合してなり、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量Mw

(A) およびポリ-D-乳酸の重量平均分子量Mw

(B) の関係が、 $|Mw(A) - Mw(B)| \geq 5万$  の条件を満たすことを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を溶解混合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、前記ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (A) と前記ポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (B) との関係が、 $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 5$  万の条件を満たすことを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項2】 前記ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (A) と前記ポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (B) について、 $M_w(A)/M_w(B)$  または  $M_w(B)/M_w(A)$  のいずれか大きい値が3以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項3】 ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量が10万以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項4】 前記ポリ-L-乳酸と前記ポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が35万以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項5】 前記ポリ-L-乳酸と前記ポリ-D-乳酸とを予めドライブレンドした後に溶解混合することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 前記ポリ-L-乳酸または前記ポリ-D-乳酸のいずれか一方を溶解させた後に、残る一方を加えて混合することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 請求項1～4のいずれか1項に記載のポリ乳酸樹脂組成物を成形してなる成形品。

【請求項8】 請求項5または6に記載の製造方法から得られるポリ乳酸樹脂組成物を成形してなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高融点を有するポリ乳酸樹脂組成物、その効率的な製造方法および前記ポリ乳酸樹脂組成物からなる成形性の良好な成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、地球環境保全の見地から、土中、水中に存在する微生物の作用により自然環境下で分解される生分解性ポリマーが注目され、様々な生分解性ポリマーが開発されている。これらのうち熔融成形が可能な生分解性ポリマーとして、例えばポリヒドロキシブチレートやポリカプロラクトン、コハク酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分とエチレングリコールやブタンジオールなどのグリコール成分とからなる脂肪族ポリエステル、およびポリ乳酸などが知られている。

【0003】 これらのなかでも特にポリ乳酸は、比較的成本が安く、融点もおおよそ170℃とすぐれた耐熱性

2

を有していることから、熔融成形可能な生分解性ポリマーとして期待されている。また、最近ではモノマーである乳酸が微生物を利用した発酵法により安価に製造されるようになり、より一層低コストでポリ乳酸を生産できるようになってきたため、生分解性ポリマーとしてだけでなく、汎用ポリマーとしての利用も検討されるようになってきた。

【0004】 さらに、ポリ-L-乳酸（以下PLLAと称する）とポリ-D-乳酸（以下PDLAと称する）を溶液状態で混合することにより、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られることが知られており、これらについては特開昭63-241024号公報およびMacromolecules, 24, 5651 (1991)などに記載されている。そして、ポリ乳酸ステレオコンプレックスは、高融点および高結晶性を示し、繊維やフィルム、樹脂成形品として有用な成形品を与えることが知られている。

【0005】 ポリ乳酸ステレオコンプレックスを成形品として用いる際には、成形品としての実用的な強度を達成するために、できる限り高分子量のポリ乳酸ステレオコンプレックスを用いることが好ましい。

【0006】 しかし、上記Macromolecules, 24, 5651 (1991)には、溶液状態でポリ乳酸ステレオコンプレックス作製方法において、PLLAとPDLAのそれぞれの分子量が高分子量、特に10万以上の高分子量ポリ乳酸の組み合わせからは、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られにくいことが記載されている。すなわち、PLLAおよびPDLAのいずれもが高分子量である組み合わせからポリ乳酸ステレオコンプレックスを得るために、溶液状態で混合する際には、混合溶液を長期間にわたって保持する必要があり、さらに溶剤を揮発させる行程も必要となるため、生産性に問題があるばかりか、製造工程が煩雑になりコストアップにつながるという問題があった。

【0007】 また、上記特開昭63-241024号公報および上記Macromolecules, 24, 5651 (1991)には、溶液混合によるポリ乳酸ステレオコンプレックス作製方法において、PLLAとPDLAのそれぞれの分子量が異なる組み合わせからポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られることが記載されている。

【0008】 さらに、上記Macromolecules, 24, 5651 (1991)には、PLLAとPDLAとの組み合わせとして、いずれか一方が高分子量であり、もう一方が低分子量である組み合わせからはポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られやすく、特にPLLAとPDLAの分子量の比が45以上の組み合わせからは完全なポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られ、PLLAまたはPDLAがそれぞれ単独の結晶として残存するものがないことが記載されている。

(3)

3

【0009】しかし、分子量の比が1.3以下の組み合わせからは、ポリ乳酸ステレオコンプレックスは得られるものの、一部はPLL AまたはPDL Aがそれぞれ単独の結晶として残存するため、完全な高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを得るまでには至っていない。

【0010】また、上述した従来技術の方法においては、いずれも溶液状態での混合であるため、混合後に溶剤を揮発させる必要があり、製造工程が煩雑になりコストアップにつながるという問題もあった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものであり、その目的とするところは、高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するポリ乳酸樹脂組成物、その効率的な製造方法および前記ポリ乳酸樹脂組成物からなる成形性の良好な成形品を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを熔融混合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ とポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ の関係が、特定の条件を満たすポリ乳酸樹脂組成物が高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを容易に形成することを見出し、本発明に至ったものである。

【0013】すなわち、本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを熔融混合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、前記ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ と前記ポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ との関係が、 $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 5$ 万の条件を満たすことを特徴とする。

【0014】なお、本発明のポリ乳酸樹脂組成物においては、前記ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ と前記ポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ について、 $M_w(A)/M_w(B)$ または $M_w(B)/M_w(A)$ のいずれか大きい値が3以上であること、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量が10万以上であること、および前記ポリ-L-乳酸前記とポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が3.5万以下であることが、いずれも好ましい条件として挙げられる。

【0015】また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法は、前記ポリ-L-乳酸と前記ポリ-D-乳酸とを予めドライブレンドした後に熔融混合するか、あるいは前記ポリ-L-乳酸または前記ポリ-D-乳酸のいずれか一方を熔融させた後に、残る一方を加えて混合することとを特徴とする。

【0016】さらに、本発明の成形品は、上記のポリ乳酸樹脂組成物あるいは上記の製造方法から得られるポリ

4

乳酸樹脂組成物を成形してなることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明のポリ乳酸樹脂組成物とは、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを熔融混合してなるポリ乳酸樹脂組成物である。

【0019】本発明において、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ とポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ の関係が、 $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 5$ 万の条件を満たすものであることが好ましく、特に $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 10$ 万の条件を満たすものであることが特に好ましい。 $|M_w(A) - M_w(B)| < 5$ 万の条件であると、高融点のポリ乳酸ステレオコンプレックスが形成されにくくなるため好ましくない。

【0020】本発明において、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ とポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ について、 $M_w(A)/M_w(B)$ または $M_w(B)/M_w(A)$ のいずれか大きい値が3以上であることが好ましく、さらには4以上であることがより好ましい。 $M_w(A)/M_w(B)$ または $M_w(B)/M_w(A)$ のいずれか大きい値が3未満であると、高分子量かつ高融点のポリ乳酸ステレオコンプレックスが形成されにくくなる傾向を生じる。

【0021】本発明において、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、10万以上であることが、良好な機械物性を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られるという点で好ましい。特に、10万以上120万以下であることが成形性および機械物性の点でより好ましい。

【0022】本発明においては、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が3.5万以下であることが好ましく、さらに30万以下であることがより好ましい。ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が3.5万を越えるとポリ乳酸ステレオコンプレックスの融点が低くなる傾向にある。

【0023】なお、本発明において、重量平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による標準ポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量の値である。

【0024】本発明において、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の混合重量比は、特に限定されるものではないが、90:10~10:90であることが好ましく、75:25~25:75であることがより好ましく、60:40~40:60であることが特に好ましい。ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の混合重量比がそれぞれ10重量未満、90重量を越えると、得られるポリ乳酸樹脂組成物の融点の上昇が小さくなり、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成しにくくなる傾向を生じる。

(4)

5

【0025】本発明において、ポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成する。ポリ乳酸ステレオコンプレックスとは、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸よりも高融点化したものであり、その温度範囲としては190℃以上が好ましく、さらに200℃以上であることがより好ましく、210℃以上であることが特に好ましい。

【0026】本発明において、ポリ-L-乳酸とは、L-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであり、ポリ-D-乳酸とは、D-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであるが、高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するポリ乳酸樹脂組成物を得るためには、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸のそれぞれの乳酸成分の光学純度が高い方が好ましく、それぞれの総乳酸成分の内、L体またはD体が80モル%以上含まれることが好ましく、さらには90モル%以上含まれることが好ましく、95モル%以上含まれることが特に好ましい。

【0027】本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で、それぞれの主たる構成成分以外の共重合成分を含んでいてもよい。

【0028】他の共重合成分単位としては、例えば、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸およびラクトンなどが挙げられ、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、フマル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸などの多価カルボン酸類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させた芳香族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの多価アルコール類、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸類、およびグリコリド、ε-カプロラクトングリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトンなどのラクトン類などが挙げられ、それ以外にも、ポリ-L-乳酸には、D-乳酸を含んでいてもよく、ポリ-D-乳酸には、L-乳酸を含んでいてもよい。

6

【0029】本発明において、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸を製造する方法としては、特に限定されず、一般のポリ乳酸の製造方法を利用することができる。具体的には、L-乳酸またはD-乳酸を原料として、一旦、環状2量体であるL-ラクチドまたはD-ラクチドを生成せしめ、その後、開環重合を行う2段階のラクチド法と、当該原料を溶媒中で直接脱水縮合を行う一段階の直接重合法などが知られており、いずれの製法を利用してよい。

【0030】また、重合反応に触媒を用いることにより、重合時間を短縮することができる。触媒としては、例えば、錫、亜鉛、鉛、チタン、ビスマス、ジルコニウム、ゲルマニウム、アンチモン、アルミニウムなどの金属およびその誘導体が挙げられる。

【0031】誘導体としては、金属アルコキシド、カルボン酸塩、炭酸塩、酸化物、ハロゲン化物が好ましい。具体的には、塩化錫、オクチル酸錫、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、酸化鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタン、酸化ゲルマニウムおよび酸化ジルコニウムなどが挙げられる。これらの中でも、錫化合物が好ましく、特にオクチル酸錫がより好ましい。

【0032】触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、使用する原料（L-乳酸、D-乳酸、L-ラクチドまたはD-ラクチド等）100重量部に対して0.001~2重量部が好ましく、とくに0.001~1重量部がより好ましい。触媒量が0.001重量部未満では重合時間の短縮効果が低下し、2重量部を越えると良好な機械物性を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するのに十分な重量平均分子量を有するポリマーが得られにくい傾向となる。

【0033】本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを熔融混合することにより製造される。熔融混合の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを予めドライブレンドした後に熔融混合する方法、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸のいずれか一方を熔融させた後、残る一方を加えて混合する方法などが挙げられる。

【0034】本発明のポリ乳酸樹脂組成物を製造する際には、混合容器は特に限定されるものではないが、攪拌槽型混合器、ミキサー型混合器、塔型混合器および押出機型混合器などを用いることができ、中でも押出機型混合器が好ましく、より好ましくは単軸または二軸の押出機型混合器、特に好ましくは二軸の押出機型混合器が用いられる。また、前記混合容器は、2種以上組み合わせで使用することができる。

【0035】本発明のポリ乳酸樹脂組成物を製造する際の温度は、特に限定されるものではないが、150℃以上、270℃以下の範囲にあることが好ましく、特に180℃以上、250℃以下の範囲にあることがより好ま

(5)

7

しい。なお、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸を溶解させるために、それぞれの融点以上で溶解させることが好ましいが、分解反応を抑制するという点で、溶解混合物が固まらない程度にできる限り温度を下げて溶解混合を行うことが好ましい。

【0036】本発明のポリ乳酸樹脂組成物を製造する際の圧力は、特に限定されるものではなく、常圧および減圧のいずれの条件でも適用できるが、溶解混合中に分解生成するモノマーを取り除くことができるという点では、減圧条件で行うことが好ましい。

【0037】本発明のポリ乳酸樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、離形剤、染料および顔料を含む着色剤などの1種または2種以上を添加することができる。

【0038】本発明のポリ乳酸樹脂組成物および本発明の製造方法から得られるポリ乳酸樹脂組成物は、成形品として広く用いることができる。成形品とは、フィルム、シート、繊維・布、不織布、射出成形品、押出し成形品、真空圧空成形品、ブロー成形品、および他の材料との複合体などであり、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品またはその他の用途として有用である。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ここで、実施例中の部数は、重量部を示す。

(1) 重量平均分子量

前述したようにゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した標準ポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量の値である。GPC測定は、検出器にWATERS社示差屈折計WATERS410を用い、ポンプにMODEL510高速液体クロマトグラフィーを用い、カラムにShodexGPC HFIP-806MとShodex GPC HFIP-LGを直列に接続したものをを用いて行った。測定条件は、流速0.5mL/minとし、溶媒にヘキサフルオロイソプロパノールを用い、試料濃度1mg/mLの溶液を0.1mL注入した。

(2) 融点

示差走査型熱量計(DSC)により測定した値であり、測定条件は、試料10mg、窒素雰囲気下中、昇温速度20℃/分である。ポリ乳酸ステレオコンプレックスの\*

8

\*形成は、高融点化により判断した。また、結晶融解エンタルピーの大きさにより、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成量を判断した。すなわち、高融点化し、かつ結晶融解エンタルピーが10J/g~20J/g(この範囲の融点ピークをMPとする)であれば、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成量が多く、さらに20J/g以上(この範囲の融点ピークをLPとする)であれば、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成量が特に多いと判断した。

【0040】一方、高融点化しても、それが結晶融解エンタルピーが5J/g以下のピーク(この範囲の融点ピークをSPとする)であれば、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成量は少なく、実質的にポリ乳酸ステレオコンプレックスは形成されていないと判断した。

(3) 成形性

ポリ乳酸樹脂組成物を250℃で3分間プレス成形して、厚さが約0.05mmのフィルムが得られるかどうかで判断した。すなわち、一枚のフィルムとして得られる場合は○とし、フィルムが得られず細かい破片のみ得られる場合は×とした。

【0041】[参考例1] ポリ-L-乳酸

(A-1) L-ラクチド 50部を攪拌装置のついた反応容器中で、窒素雰囲気下、120℃で均一に溶解させた後、温度を140℃にし、オクチル酸錫 0.05部を加えた後、1時間重合反応させた。重合反応終了後、反応物をクロロホルムに溶解させ、メタノール(クロロホルムの10倍量)中で攪拌しながら沈殿させ、モノマーを完全に除去して、ポリ-L-乳酸(A-1)を得た。

(A-2~A-3) オクチル酸錫の量および重合反応時間を表1に示すように設定した以外は、(A-1)と同様にして行い、ポリ-L-乳酸(A-2~A-3)を得た。

【0042】[参考例2] ポリ-D-乳酸

(B-1~B-3) L-ラクチドの代わりにD-ラクチド用い、オクチル酸錫の量および重合反応時間を表1に示すように設定した以外は(A-1)と同様にして行い、ポリ-D-乳酸(B-1~B-3)を得た。

【0043】それぞれ得られたポリマーについて、GPC測定およびDSC測定の結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

		ポリ-L-乳酸			ポリ-D-乳酸		
		A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3
オクチル酸錫	部	0.05	0.05	0.10	0.10	0.05	0.05
重合反応時間	h	1.0	1.5	2.0	0.5	1.4	1.8
重量平均分子量	$\times 10^{-4}$	10	20	18	4	16	39
融点	℃	168	173	171	164	170	176

【実施例1~4】表1に示すポリマーをそれぞれ表2に示す組み合わせで、予めドライブレンドした後、1軸押

出機を用いて、250℃で溶解混合した。

【0045】[実施例5] ポリマA-2を攪拌装置のつ

BEST AVAILABLE COPY

(6)

9

いた反応容器中で、窒素雰囲気下、250℃で均一に溶解させた後、ポリマB-1を加えて15分攪拌し、その後、100℃で10分攪拌した。

【比較例1～2】表1に示すポリマーをそれぞれ表2に示す組み合わせで用いた。混合方法としては、溶媒としてクロロホルムを用い、それぞれのポリマーを1g/100mLの濃度で溶解させた後、混合して15分攪拌した。混合液を室温に12時間放置して溶媒を揮発させ、さらに真空乾燥機で12時間乾燥させた。

【比較例3～4】表1に示すポリマーをそれぞれ表2に示す組み合わせで、予めドライブレンドした後、1軸押出機を用いて、250℃で熔融混合した。

【0046】それぞれ得られたポリ乳酸樹脂組成物について、GPC測定、DSC測定および成形性の結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

混合条件		混合方法 <sup>1)</sup>	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38	例39	例40	例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48	例49	例50	例51	例52	例53	例54	例55	例56	例57	例58	例59	例60	例61	例62	例63	例64	例65	例66	例67	例68	例69	例70	例71	例72	例73	例74	例75	例76	例77	例78	例79	例80	例81	例82	例83	例84	例85	例86	例87	例88	例89	例90	例91	例92	例93	例94	例95	例96	例97	例98	例99	例100	例101	例102	例103	例104	例105	例106	例107	例108	例109	例110	例111	例112	例113	例114	例115	例116	例117	例118	例119	例120	例121	例122	例123	例124	例125	例126	例127	例128	例129	例130	例131	例132	例133	例134	例135	例136	例137	例138	例139	例140	例141	例142	例143	例144	例145	例146	例147	例148	例149	例150	例151	例152	例153	例154	例155	例156	例157	例158	例159	例160	例161	例162	例163	例164	例165	例166	例167	例168	例169	例170	例171	例172	例173	例174	例175	例176	例177	例178	例179	例180	例181	例182	例183	例184	例185	例186	例187	例188	例189	例190	例191	例192	例193	例194	例195	例196	例197	例198	例199	例200	例201	例202	例203	例204	例205	例206	例207	例208	例209	例210	例211	例212	例213	例214	例215	例216	例217	例218	例219	例220	例221	例222	例223	例224	例225	例226	例227	例228	例229	例230	例231	例232	例233	例234	例235	例236	例237	例238	例239	例240	例241	例242	例243	例244	例245	例246	例247	例248	例249	例250	例251	例252	例253	例254	例255	例256	例257	例258	例259	例260	例261	例262	例263	例264	例265	例266	例267	例268	例269	例270	例271	例272	例273	例274	例275	例276	例277	例278	例279	例280	例281	例282	例283	例284	例285	例286	例287	例288	例289	例290	例291	例292	例293	例294	例295	例296	例297	例298	例299	例300	例301	例302	例303	例304	例305	例306	例307	例308	例309	例310	例311	例312	例313	例314	例315	例316	例317	例318	例319	例320	例321	例322	例323	例324	例325	例326	例327	例328	例329	例330	例331	例332	例333	例334	例335	例336	例337	例338	例339	例340	例341	例342	例343	例344	例345	例346	例347	例348	例349	例350	例351	例352	例353	例354	例355	例356	例357	例358	例359	例360	例361	例362	例363	例364	例365	例366	例367	例368	例369	例370	例371	例372	例373	例374	例375	例376	例377	例378	例379	例380	例381	例382	例383	例384	例385	例386	例387	例388	例389	例390	例391	例392	例393	例394	例395	例396	例397	例398	例399	例400	例401	例402	例403	例404	例405	例406	例407	例408	例409	例410	例411	例412	例413	例414	例415	例416	例417	例418	例419	例420	例421	例422	例423	例424	例425	例426	例427	例428	例429	例430	例431	例432	例433	例434	例435	例436	例437	例438	例439	例440	例441	例442	例443	例444	例445	例446	例447	例448	例449	例450	例451	例452	例453	例454	例455	例456	例457	例458	例459	例460	例461	例462	例463	例464	例465	例466	例467	例468	例469	例470	例471	例472	例473	例474	例475	例476	例477	例478	例479	例480	例481	例482	例483	例484	例485	例486	例487	例488	例489	例490	例491	例492	例493	例494	例495	例496	例497	例498	例499	例500	例501	例502	例503	例504	例505	例506	例507	例508	例509	例510	例511	例512	例513	例514	例515	例516	例517	例518	例519	例520	例521	例522	例523	例524	例525	例526	例527	例528	例529	例530	例531	例532	例533	例534	例535	例536	例537	例538	例539	例540	例541	例542	例543	例544	例545	例546	例547	例548	例549	例550	例551	例552	例553	例554	例555	例556	例557	例558	例559	例560	例561	例562	例563	例564	例565	例566	例567	例568	例569	例570	例571	例572	例573	例574	例575	例576	例577	例578	例579	例580	例581	例582	例583	例584	例585	例586	例587	例588	例589	例590	例591	例592	例593	例594	例595	例596	例597	例598	例599	例600	例601	例602	例603	例604	例605	例606	例607	例608	例609	例610	例611	例612	例613	例614	例615	例616	例617	例618	例619	例620	例621	例622	例623	例624	例625	例626	例627	例628	例629	例630	例631	例632	例633	例634	例635	例636	例637	例638	例639	例640	例641	例642	例643	例644	例645	例646	例647	例648	例649	例650	例651	例652	例653	例654	例655	例656	例657	例658	例659	例660	例661	例662	例663	例664	例665	例666	例667	例668	例669	例670	例671	例672	例673	例674	例675	例676	例677	例678	例679	例680	例681	例682	例683	例684	例685	例686	例687	例688	例689	例690	例691	例692	例693	例694	例695	例696	例697	例698	例699	例700	例701	例702	例703	例704	例705	例706	例707	例708	例709	例710	例711	例712	例713	例714	例715	例716	例717	例718	例719	例720	例721	例722	例723	例724	例725	例726	例727	例728	例729	例730	例731	例732	例733	例734	例735	例736	例737	例738	例739	例740	例741	例742	例743	例744	例745	例746	例747	例748	例749	例750	例751	例752	例753	例754	例755	例756	例757	例758	例759	例760	例761	例762	例763	例764	例765	例766	例767	例768	例769	例770	例771	例772	例773	例774	例775	例776	例777	例778	例779	例780	例781	例782	例783	例784	例785	例786	例787	例788	例789	例790	例791	例792	例793	例794	例795	例796	例797	例798	例799	例800	例801	例802	例803	例804	例805	例806	例807	例808	例809	例810	例811	例812	例813	例814	例815	例816	例817	例818	例819	例820	例821	例822	例823	例824	例825	例826	例827	例828	例829	例830	例831	例832	例833	例834	例835	例836	例837	例838	例839	例840	例841	例842	例843	例844	例845	例846	例847	例848	例849	例850	例851	例852	例853	例854	例855	例856	例857	例858	例859	例860	例861	例862	例863	例864	例865	例866	例867	例868	例869	例870	例871	例872	例873	例874	例875	例876	例877	例878	例879	例880	例881	例882	例883	例884	例885	例886	例887	例888	例889	例890	例891	例892	例893	例894	例895	例896	例897	例898	例899	例900	例901	例902	例903	例904	例905	例906	例907	例908	例909	例910	例911	例912	例913	例914	例915	例916	例917	例918	例919	例920	例921	例922	例923	例924	例925	例926	例927	例928	例929	例930	例931	例932	例933	例934	例935	例936	例937	例938	例939	例940	例941	例942	例943	例944	例945	例946	例947	例948	例949	例950	例951	例952	例953	例954	例955	例956	例957	例958	例959	例960	例961	例962	例963	例964	例965	例966	例967	例968	例969	例970	例971	例972	例973	例974	例975	例976	例977	例978	例979	例980	例981	例982	例983	例984	例985	例986	例987	例988	例989	例990	例991	例992	例993	例994	例995	例996	例997	例998	例999	例1000	例1001	例1002	例1003	例1004	例1005	例1006	例1007	例1008	例1009	例1010	例1011	例1012	例1013	例1014	例1015	例1016	例1017	例1018	例1019	例1020	例1021	例1022	例1023	例1024	例1025	例1026	例1027	例1028	例1029	例1030	例1031	例1032	例1033	例1034	例1035	例1036	例1037	例1038	例1039	例1040	例1041	例1042	例1043	例1044	例1045	例1046	例1047	例1048	例1049	例1050	例1051	例1052	例1053	例1054	例1055	例1056	例1057	例1058	例1059	例1060	例1061	例1062	例1063	例1064	例1065	例1066	例1067	例1068	例1069	例1070	例1071	例1072	例1073	例1074	例1075	例1076	例1077	例1078	例1079	例1080	例1081	例1082	例1083	例1084	例1085	例1086	例1087	例1088	例1089	例1090	例1091	例1092	例1093	例1094	例1095	例1096	例1097	例1098	例1099	例1100	例1101	例1102	例1103	例1104	例1105	例1106	例1107	例1108	例1109	例1110	例1111	例1112	例1113	例1114	例1115	例1116	例1117	例1118	例1119	例1120	例1121	例1122	例1123	例1124	例1125	例1126	例1127	例1128	例1129	例1130	例1131	例1132	例1133	例1134	例1135	例1136	例1137	例1138	例1139	例1140	例1141	例1142	例1143	例1144	例1145	例1146	例1147	例1148	例1149	例1150	例1151	例1152	例1153	例1154	例1155	例1156	例1157	例1158	例1159	例1160	例1161	例1162	例1163	例1164	例1165	例1166	例1167	例1168	例1169	例1170	例1171	例1172	例1173	例1174	例1175	例1176	例1177	例1178	例1179	例1180	例1181	例1182	例1183	例1184	例1185	例1186	例1187	例1188	例1189	例1190	例1191	例1192	例1193	例1194	例1195	例1196	例1197	例1198	例1199	例1200	例1201	例1202	例1203	例1204	例1205	例1206	例1207	例1208	例1209	例1210	例1211	例1212	例1213	例1214	例1215	例1216	例1217	例1218	例1219	例1220	例1221	例1222	例1223	例1224	例1225	例1226	例1227	例1228	例1229	例1230	例1231	例1232	例1233	例1234	例1235	例1236	例1237	例1238	例1239	例1240	例1241	例1242	例1243	例1244	例1245	例1246	例1247	例1248	例1249	例1250	例1251	例1252	例1253	例1254	例1255	例1256	例1257	例1258	例1259	例1260	例1261	例1262	例1263	例1264	例1265	例1266	例1267	例1268	例1269	例1270	例1271	例1272	例1273	例1274	例1275	例1276	例1277	例1278	例1279	例1280	例1281	例1282	例1283	例1284	例1285	例1286	例1287	例1288	例1289	例1290	例1291	例1292	例1293	例1294	例1295	例1296	例1297	例1298	例1299	例1300	例1301	例1302	例1303	例1304	例1305	例1306	例1307	例1308	例1309	例1310	例1311	例1312	例1313	例1314	例1315	例1316	例1317	例1318	例1319	例1320	例1321	例1322	例1323	例1324	例1325	例1326	例1327	例1328	例1329	例1330	例1331	例1332	例1333	例1334	例1335	例1336	例1337	例1338	例1339	例1340	例1341	例1342	例1343	例1344	例1345	例1346	例1
------	--	--------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	----

(7)

11

乳酸ステレオコンプレックスを形成することがわかる。

【0050】実施例1と実施例2～4の比較から、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量が10万以上であることにより、成形性が良好であることがわかる。

【0051】実施例3と実施例4の比較から、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が35万以下であることにより、高融点で完全なポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成することがわかる。

【0052】実施例4～5に示すように、いずれの溶融混合方法においても、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成することがわかる。

【0053】実施例2～5から、本発明のポリ乳酸樹脂組成物から成形性の良好な成形品が得られることがわか

12

る。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸を溶融混合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (A) およびポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (B) の関係が、 $|M_w (A) - M_w (B)| \geq 5$  万の条件を満たすポリ乳酸樹脂組成物により、効果的に高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するポリ乳酸樹脂組成物を得ることができる。また、このポリ乳酸樹脂組成物を溶融混合により効率的に製造することができ、さらには成形性の良好な成形品を提供することができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA47 FA01 FA03 FA17 FB06  
FC06  
4F071 AA43 AA81 AH01 AH03 AH04  
AH19 BB05 BB06 BC01  
4J002 CF191 CF192 GA00 GB01  
GC00 GL00

REASON 2: Since the inventions associated with the following claims of this application are inventions set forth in the following publications distributed in Japan or in foreign countries or those which have been available to the public via electric communication lines prior to the filing of the present application, they fall under Clause 3, Section 1, Article 29 of Patent Law, and cannot be granted patent.

REMARK (As regards the cited references, refer to the list of the cited references, etc.)

- Claims 3 to 5
- Cited references, etc.: 1
- Note

Since the biodegradable resin mold of the inventions associated with Claims 3 to 5 and the injection molded product set forth in cited reference 1 cannot be discriminated by the difference in molding temperature for those, the inventions associated with Claims 3 to 5 are the same as those set forth in cited reference 1.

#### LIST OF THE CITED REFERENCES, ETC.

1. JP 2003-096285 A

**BEST AVAILABLE COPY**